

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

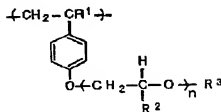
PUBLICATION NUMBER : 10245427  
 PUBLICATION DATE : 14-09-98  
 APPLICATION DATE : 04-03-97  
 APPLICATION NUMBER : 09065285

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

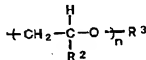
INVENTOR : TAKANO ATSUSHI;

INT.CL. : C08F297/02 C08F 8/00 C08L 53/00  
 H01B 1/12 H01M 6/18 H01M 10/40

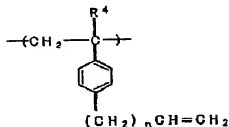
TITLE : BLOCK-GRAFT COPOLYMER AND  
 SELF-CROSSLINKED SOLID  
 ELECTROLYTE PRODUCED USING  
 THE SAME, AND ITS PRODUCTION



I



II



III

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject copolymer capable of being made to be a self- crosslinked polymer solid electrolyte not swollen or dissolved in any electrolyte if crosslinked with electron beams, by making the copolymer include two kinds of specific block chains in a specified ratio.

SOLUTION: This copolymer comprises (A) one or more block chains each comprising repeating units of formula I [R<sup>1</sup> is H, methyl, ethyl; R<sup>2</sup> is H, methyl; R<sup>3</sup> is an alkyl, an aryl, an acyl, etc.; (n) is 1-100; the graft chain of formula II in formula I has a number-average mol.wt. of 45-4400] having a polymerization degree of ≥10 and (B) one or more block chains each comprising repeating units of formula III [R<sup>4</sup> is H, methyl, ethyl; (n) is 2, 3] having a polymerization degree of ≥200 in an A:B ratio of 1:20 to 20:1, and has a polymerization degree of ≥210. In the copolymer the block chains A and B are arranged in an arbitrary order such as AB, BAB, BAB' or BAB'AB. The copolymer has a self- crosslinking property.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245427

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup> C 0 8 F 297/02 8/00 C 0 8 L 53/00 H 0 1 B 1/12 H 0 1 M 6/18	識別記号	P I C 0 8 F 297/02 8/00 C 0 8 L 53/00 H 0 1 B 1/12 H 0 1 M 6/18	Z E
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 15 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 (22)出願日	特願平9-65235 平成9年(1997) 3 月 4 日	(71)出願人 000002090 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 (72)発明者 平塚 和弘 新潟県中越郡新井町大字西堀島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内 (72)発明者 中西 暢 神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 信越化学工業株式会社コーポレートリサ ーチセンター内 (74)代理人 弁理士 野宮 幹夫	
		最終頁に続く	

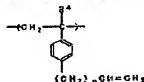
(54) 発明の名称 ブロックグラフト共重合体およびこれを用いて作製した自己架橋型高分子固体電解質並びにその製造方法

(57) 要約

(修正有)

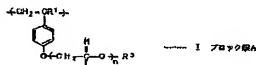
【課題】 高分子系の固体電解質において、いかなる種類の電解液に対しても膨潤、溶解せず、かつ電解液の種類を変えるだけで用途別の電池が構成でき、電解液の保液性、機械的強度、高いイオン伝導性、成形性等に優れた架橋型高分子固体電解質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式1で表される重合体のブロック鎖Bとから成るブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を\*



\*添加して作製される自己架橋型高分子固体電解質の製造方法および自己架橋型高分子固体電解質である。

【化15】



【化16】

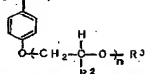
--- II --- ブロック鎖B

(2)

特開平10-245427

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式I、



＊【化1】

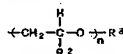
＊

..... I ブロック鎖A

(ここに、R<sup>1</sup> は水素原子、メチル基またはエチル基、  
R<sup>2</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup> はアルキル基、ア  
リール基、アンル基、シリル基またはシアンアルキル 10

＊【化2】

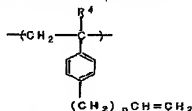
＊



..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上440  
0以下である)で表される繰り返し単位から成る重合度★

★10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、  
【化3】



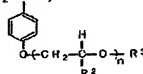
..... III ブロック鎖B

(ここに、R<sup>4</sup> は水素原子、メチル基またはエチル基、  
nは2または3の整数)で表される繰り返し単位から成  
る重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成  
され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20☆30

☆20:1である重合度210以上のブロック-グラフ  
ト共重合体。

【請求項2】 一般式I、

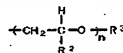
【化4】



..... I ブロック鎖A

(ここに、R<sup>1</sup> は水素原子、メチル基またはエチル基、  
R<sup>2</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup> はアルキル基、ア  
リール基、アンル基、シリル基またはシアンアルキル ◆40

◆基、nは1~100の整数であり、式中の一般式II、  
【化5】



..... II グラフト鎖

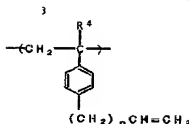
で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上440  
0以下である)で表される繰り返し単位から成る重合度

10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、  
【化6】

(3)

特開平10-245427

4



## ..... III ブロック鎖B

(ここに、R<sup>4</sup> は水素原子、メチルまたはエチル基、nは2または3の整数)で表される繰り返し単位から成る重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20~20:1である重合度210以上のブロックグラフ共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加することを特徴とする自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項3】 前記高エネルギー線が電子線であることを特徴とする請求項2に記載の自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項4】 前記非水系電解液が、ポリアルキレンオキサイドおよびリチウム系無機塩から成ることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 前記非水系電解液が、高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状炭酸エステル類または炭酸エステルのいずれか、およびリチウム系無機塩から成ることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項6】 前記請求項1に記載した、ブロックグラフ共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加してできる自己架橋型高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一次電池素子、二次電池素子として有用な高分子固体電解質、特にフィルム状ポリマーバッテリーに最適な自己架橋型高分子固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より研究開発されている固体電解質としては、β-アルミナ、Li<sup>+</sup>、TiO<sub>2</sub>、RbAg<sub>4</sub>I<sub>3</sub>、Ag<sub>4</sub>Iあるいはリンタンゲステン酸といった、いわゆる無機系材料が広く知られている。しかし、無機系材料は、1) 比重が重い、2) 任意の形状に成形できない、3) 柔軟で薄いフィルムが得られない、4) 室温におけるイオン伝導率が低い等の欠点があり、実用上の問題となっている。

【0003】 近年、上記の欠点を改良する材料として、有機系材料が注目されている。有機系の一般的な組成は、ポリアルキレンオキサイド、シリコンゴム、フッ

素樹脂またはポリホスフェン等のマトリックスとなる高分子に、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>等のキャリアとなる電解質(主に無機塩類)を混合、溶解させた高分子固体電解質から構成されている。このような高分子固体電解質は、無機系材料に比較して軽量で柔軟性があり、フィルムへの加工、成形が容易であるという特徴を有しているが、ここ数年、これらの特徴を維持しつつ、より高いイオン伝導率を発現する高分子固体電解質を得るための研究開発が活発に行われている。

【0004】 現在のところ、より高いイオン伝導性を付与する手法として、最も効果的なものは、従来よりリチウムイオン電池として使用されてきた非プロトン系有機電解液を高分子固体電解質にならぬ方法で吸収させ、ゲル状の固体電解質として利用する技術である。

(M. Armand, Solid State Ionics, 69, pp. 309~319 (1994) 参照)。このゲル状固体電解質のマトリックスとして使用される高分子には、大別して1) ポリエーテル系、フッ素樹脂等の直鎖状高分子、2) ポリアクリル酸系等の架橋型高分子の二種類がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記1) 直鎖状高分子の応用例としては、I. E. Kelly et al., J. Power Sources 14, pp. 13 (1985) や米国特許第5,296,318号等が挙げられるが、いずれの場合も高分子から電解液が漏れ出したり、膜の強度が弱かったりした。また、マトリックスとなる高分子に対して電解液が可塑剤として過剰に浸透し、膜の強度が少しくも上昇すると高分子自体が電解液に溶けてしまう等の問題があった。

【0006】 他方、2) 架橋型高分子では、電解液を加えた遊走モノマーを重合させて電解質を含む架橋高分子とする方法(PCT/JP91/00362, 国際公開番号W091/14294)等が提案されているが、この方法では、重合体の架橋度を高くすると、イオン伝導率は極端に低下し、反対に架橋度を低くすると、今度は重合体の固体強度(弾性率)が低下し、十分な強度を有する膜が得られないという問題があった。

【0007】 一方、本出願人は、先に特許第1842047号(本発明とする)において、本発明のモデルとなるブロックグラフ共重合体とその製造方法について提案した。また、特許第1842048号(本発明とす

(4)

特開平 10-245427

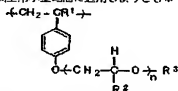
5

る)では、このブロック-グラフト共重合体のイオン伝導度を高めるために、そのアルキレンオキサイドユニットに対して0.05〜80モル%のLi、Na、K、Cs、Ag、CuおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素を含む電解質を配合させたブロック-グラフト共重合体組成物を高分子固体電解質として提案した。

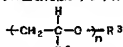
【0008】特公平5-74195号公報(c発明とする)では、同様のブロック-グラフト共重合体のLi-イオン塩との複合物を電解質として内蔵したLi電池を、また特開平3-188151号公報(d発明とする)では、これと同じブロック-グラフト共重合体の陽極イオン塩複合物にポリアルキレンオキサイドを添加してなるブロック-グラフト共重合体組成物を提案した。

【0009】上記(b)、(c)および(d)の発明では、得られたブロック-グラフト共重合体に、これを溶解する有機溶剤を無機塩等と共に加えて溶解し、成形後、有機溶剤を乾燥除去したものを高分子固体電解質として用いたが、いずれの高分子固体電解質もイオン伝導性がやや低かったため、実用には至らなかった。

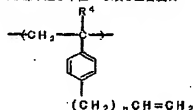
【0010】そこで、本出願人は、イオン伝導性の向上を目的として、特開平7-109321号公報において、上記と同じブロック-グラフト共重合体に環状炭酸エステル溶媒と無機塩を主体とした非水液電解質を含有させた液相固体電解質を提案した。これによりイオン伝導性は大きく改善され、同時に膜強度も飛躍的に高まったが、例えば、この液相固体電解質を低温(室温〜20℃)特性を重視する民生用小型電池に適用しようとし



(ここに、R<sup>1</sup>は水素原子、メチルまたはエチル基、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup>はアルキル基、アリール基、アンル基、シリル基またはシアノアルキル



で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上4400以下である)で表される繰り返し単位から成る重合度★



6

\*の場合、粘性が高く、融点も高い環状炭酸エステルでは十分な低温特性が出にくいことが明らかとなった。そこで、電池の低温特性を向上させる一般的な手法として知られている低沸点直鎖状エステルや炭酸エステルを第2成分として多量に添加する必要性が生じたが、これらの溶媒は上記ブロック-グラフト共重合体の良溶媒であり、多量に添加した場合には高分子固体電解質そのものを溶解してしまうという問題が生じた。

【0011】また、今後実用化が期待されている電気自動車、電力平準化用等の高温(60〜80℃)で動作する大型電池に適用しようとした場合には、添加する溶媒は熱安定性が高く、蒸気圧の低いポリアルキレンオキサイドを主成分とすることが最善であるが、しかしこれもまた多量に使用した場合には、高分子固体電解質を樹脂、溶解させてしまう欠点があった。

【0012】従って、本発明の目的は、高分子系の固体電解質に閉じて、いかなる種類の電解質に対しても溶解、溶解せず、しかも電解質の種類を変えるだけで用途別の電池が簡単に構成でき、電解質の同液性や機械的強度に優れ、さらに高いイオン伝導性、成形性等を兼ね備えた自己架橋型高分子固体電解質の製造方法および自己架橋型高分子固体電解質を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明の請求項1に記載した発明は、一般式I、

【化7】

..... I ブロック鎖A

※基、nは1〜100の整数であり、式中の一般式I、

【化8】

..... II グラフト鎖

★10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式II、

【化9】

..... III ブロック鎖B

(5)

特開平10-245427

7

8

(ここに、R<sup>1</sup> は水素原子、メチル基またはエチル基、nは2または3の整数)で表される繰り返し単位からなる重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20~2:0:1である重合度210以上のブロック-グラフト共重合体である。

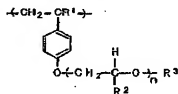
[0014] このブロック-グラフト共重合体は、自己架橋性を有しているので、高エネルギー線を照射して系全体を架橋すれば、幹分子が疑似架橋構造を形成して膜の機械的強度を高め、グラフト成分が連続相を形成して金属イオンの通電を確保し、かつ相増大剤として電解液を安定に保持することができる。

[0015] そして、本発明の請求項2に記載した発明は、前記ブロック-グラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加することを特徴とする自己架橋型高分子固体電解質の製造方法である。

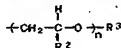
[0016] このように、前記ブロック-グラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋したことにより、非水系電解液に対して膨潤、溶解せず、本発明の自己架橋型高分子固体電解質の高分子マトリックスとして使用することができ、非水系電解液の保液性、機械的強度、高イオン導電性、成形性等に優れた自己架橋型高分子固体電解質を得ることができる。

[0017] そして、前記架橋反応は、前記高エネルギー線を電子線とすれば架橋を完結させることができる(請求項3)。

[0018] さらに前記非水系電解液をポリリアルキレン\*



(ここに、R<sup>1</sup> は水素原子、メチル基またはエチル基、R<sup>2</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup> はアルキル基、アリール基、アンル基、シリル基またはシメチル基 ※



で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上4400以下である)で表される繰り返し単位からなる重合体

※オキサイドおよびリチウム系無機塩から成るものとし(請求項4)、または高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成るもの(請求項5)とすることができる。

[0019] このような製造方法により、留聲かつ確実に高温或は低温においても機械的強度の劣化がなく、電解質の漏出がなく、イオン伝導性の高い自己架橋型高分子固体電解質を製造することができる。

[0020] また、本発明の製造方法により、自己架橋型高分子固体電解質を製造すれば、高温においても、低温下でも電解質の漏出がなく、機械的強度の劣化がなく、イオン伝導性の高い自己架橋型高分子固体電解質が得られる(請求項6)。

[0021] 以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者等は、ブロック-グラフト共重合体の特性を生かして、より機械的強度に優れ、保液性が良く、かつ高温或は低温において電池特性に劣化しない高分子固体電解質を得るには、ブロック-グラフト共重合体を架橋して三次元網状構造にすれば有効であることに着目し、本発明を完成させたものである。

[0022] 本発明の自己架橋型高分子固体電解質の構成要素である架橋高分子の元になるブロック-グラフト共重合体は、前述の特許第1842047号に開示されているものと本発明的には共通する部分もあるが、ここに要する部分を示す。一般式I、

[化10]

..... I ブロック鎖A

※基、nは1~100の整数であり、式中の一般式II、  
[化11]

..... II グラフト鎖

10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、  
[化12]



特開平10-245427

12

(7)

真空下、または結製して水分等の有害物質を除去したアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で、操作下に行うのが好ましい。

【0029】保護基の脱離は、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒中で加熱下に塩酸または炭化水素酸等の酸を滴下することによって容易に行うことができる。

【0030】このようにして得られたブロック共重合体下のヒドロキシル基のカルバニオン化は、これをテトラヒドロフラン等の溶媒に、濃度が1〜30重量％、好ましくは1〜10重量％になるように溶解し、これに有機アルカリ金属を加え、0〜40℃で30分〜6時間操作することにより行われる。

【0031】この反応に用いられる有機アルカリ金属としては、例えば、1-ブトキシカルウム、ナフタレンカルウム、ジフェニルエチレンナトリウム、クレミルシウム、クレミルカルウム、ナフタレンナトリウム、クレミルシウム等が挙げられるが、これらの内では特に、1-ブトキシカルウムが好ましい。

【0032】カルバニオン化したブロック共重合体下は、次に前記一般式Vで示されるアルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を気流あるいは液状で加え、40〜80℃で5〜48時間操作すると、ブロックグラフト共重合体を得ることができる。アルキレンオキサイドをグラフト化し\*

(アルキレンオキサイドのモル数/有機アルカリ金属のモル数) × アルキレンオキサイドの分子数・・・①

【0036】例えば、グラフト鎖の長さが数平均分子数で2000のブロックグラフト共重合体を製造するには、ブロック鎖を7×10<sup>-3</sup>モル含むブロックグラフト共重合体に、有機アルカリ金属を5×10<sup>-3</sup>モル加えてカルバニオン化した後、アルキレンオキサイド22gを加えればよい。また、グラフト鎖の長さが数平均分子数で45のブロックグラフト共重合体を製造するには、上記各成分を全てモルにすればよい。さらに数平均分子数が45〜4400のものでは、その中間を任意に選択することにより達成される。

【0037】次に、前記ブロックグラフト共重合体を架橋して架橋型高分子とし、これに非水系電解液を添加して自己架橋型高分子固体電解質を製造する方法について述べる。

【0038】前記ブロックグラフト共重合体の架橋は、高エネルギー線を照射して架橋反応を完結させる。架橋反応の励起手段としては、電子線（放射線）、紫外線（光）および熱線があり、エネルギーレベルとして夫々10<sup>-3</sup>〜10<sup>-1</sup> eV、数eVおよび10<sup>-4</sup>のオーダー領域にある。架橋方法は、これらの手段から選択すればよいが、本発明では、エネルギーレベルが高く、制御し易く、ラジカル発生剤を必要としない電子線による架橋が適しており、電子線照射装置としてCB250/30、180 L（岩崎電気社商標品名）を使用した場合、

\*た重合溶液は、これを水中に注ぐとブロックグラフト共重合体が沈殿し、それを濾、乾燥して単離する。

【0033】このブロックグラフト共重合体のキャラクタリゼーションは、順浸透圧計で数平均分子数を測定し、紫外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRで構造や組成を決定し、その結果からグラフト鎖の重合度を決定することができる。また、GPC流出曲線で、目的物が単離できているか否かの判断と分子数分布を推定することができる。

【0034】この幹分子となるブロック共重合体下の重合およびこれのグラフト鎖成長のための反応は、通常有機溶媒中で行われるが、これに使用できる有機溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ベンゼン等が挙げられる。また重合停止剤としては、例えば、ヨウ化メチル、塩化メチル等を挙げることができる。

【0035】グラフト鎖の長さの制御は、ブロックグラフト共重合体に含まれるブロック鎖Cのモル数と、カルバニオン化するときの有機アルカリ金属の量と、アルキレンオキサイドの量とで決定される。すなわち、有機アルカリ金属の量は、ブロック鎖Cのモル数を超えてはならず、また、グラフト鎖の長さは、下記一般式②で表される。

加速電圧200kV、電流10〜50mA、の照射条件が効果的であった。

【0039】熱線による架橋は、広範囲の架橋を再現性良く行うためには不向きであり、紫外線は簡便な方法であるが、フォトルの形態によっては、うまく架橋できない場合があった。また、熱線と紫外線の併用による架橋方法では、架橋剤を励起するためのラジカル発生剤が必要であるが、これを使用することで反応系がより密になるのと同時に、場合によっては、リチウムイオンの輸送に影響を及ぼすことになる。

【0040】以下、用途別の特性を重視した非水系電解液の構成と自己架橋型高分子固体電解質の製造方法について述べる。

【高圧動作型（60〜80℃）大型電池用電解液の構成】電気自動車あるいは電力平準化用等の高圧（60〜80℃）で作動する大型電池に最適な電解液は、熱安定性が高く、しかも高温時にいても高圧の発生しないポリアルキレンオキサイドを主成分とすることが好ましく、本発明の架橋ブロックグラフト共重合体に適合することがわかった。

【0041】前記架橋ブロックグラフト共重合体に加えられるポリアルキレンオキサイドにはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコー



特開平10-245427

(8)

14

ルモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジプロピルエーテルおよびこれら化合物のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に置き換え化合物が挙げられ、その1種または2種以上の組み合わせで使用される。

【0042】ポリアルキレンオキサイドに添加されるリチウム系無機塩の種類は、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、および $\text{LiN}(\text{C}(\text{F}_3)\text{SO}_2)_2$ から選択される少なくとも一種の化合物がよい。ポリアルキレンオキサイドに対する塩濃度は、0.5〜3モル/リットルが好ましく、0.5モル/リットル以下では電解中のイオンキャリア数が少なくなり、電極利用率が低下する。また、ブロックグラフト共重合体に対する添加割合は、20重量%以上がよく、好ましくは100〜300重量%である。

【0043】【低導特性（室温〜20℃）を重視した民生用小型電池に最適な非水系電解液の構成】カメラやビデオ等で使用される民生用小型電池に最適な高分子固体電解質には、特に低温（室温〜20℃）時においてもイオン伝導性が低下しないことが求められる。そこで本発明では、粘性の高い環状炭酸エステル類の他に、低粘度で導電率の高い直鎖状炭酸エステル類や直鎖状エステル類等を加え、非水系電解液全体の粘度を低下させた。

【0044】上記環状ブロックグラフト共重合体に添加される非水系電解液の構成は、高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成る。具体的には、高沸点環状炭酸エステル類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アープチロラクトンおよび2-メチルアープチロラクトンから選択される少なくとも一種であり、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類としては、1,2-ジメチルキエタン、メトキシエトキシエタン、ジメチルキエタン、4-メチルジメチルキエタン、2-メチルジメチルキエタン、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種であって、両者は混合して使用され、その混合比率（質量比）は、2:80〜80:20が好適である。

【0045】リチウム系無機塩の種類は、前記高導型電解液のものと同じであり、前記有機溶媒に対する塩濃度は、0.5〜3モル/リットルが好ましく、0.5モル/リットル以下では電解中のイオンキャリア数が少なくなり、電極利用率が低下する。また、炭酸ブロックグラフト共重合体に対する添加割合は20重量%以上がよく、好ましくは100〜300重量%である。

く、好ましくは100〜300重量%である。

【0046】前記炭酸ブロックグラフト共重合体への非水系電解液の配合方法は特に制限はなく、例えば、炭酸ブロックグラフト共重合体に非水系電解液を添加して常温または加熱下に攪拌的に溶解する方法、炭酸ブロックグラフト共重合体と非水系電解液との共通溶媒に溶解した後で混合し、得られた液を非水系電解液に換液する方法等から選択すればよい。特に後者の方法は、炭酸ブロックグラフト共重合体の保持できるポリアルキレンオキサイドや非水系電解液の飽和量がブロック線の組成比により一時的に決まるため、炭酸の固体電解質を調整するのに簡便で再現性の高い方法である。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を實施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、實施例中のブロック共重合体は各成分を「b-」でつないで、例えばポリブタニルスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリブタニルスチレンの3成分3元ブロック共重合体を、「ポリ（ブタニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブタニルスチレン）」と表記し、グラフト共重合体は、各成分を「g-」でつないで、例えばポリブタニルスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリブタニルスチレンの3成分3元ブロック共重合体とポリエチレンオキサイドとのブロックグラフト共重合体を、「ポリ（ブタニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-g-エチレンオキサイド）-b-ブタニルスチレン」と表記する。

【0048】

【實施例】

【實施例1-1】【ポリ（ブタニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブタニルスチレン）・・・高分子鎖となるブロック共重合体下の合成】

100mlのガラス瓶にテトラヒドロフラン250ml中に開始剤としてsec-buthyllithiumの1.50×10<sup>-2</sup>molを仕込んだ。この反応溶液を78℃に保ち、テトラヒドロフラン100mlで希釈した11.82gのブタニルスチレンを添加して、15分間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は淡黄色を呈した。次に、テトラヒドロフラン100mlで希釈したtert-butylstyreneを6.79gに加えて15分間、攪拌下で重合させた。この溶液は淡黄色を呈した。これにテトラヒドロフラン100mlで希釈したブタニルスチレンを11.82g加え、さらに15分間、攪拌下で重合させた。このとき溶液は、再度淡黄色を呈した。重合終了後、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合物を沈澱させた後、分離し、乾燥して30.43g（重合率100%）の重合体を得た。

【0049】この重合体のGPC溶出曲線は、単峰性であり、分子重分布(Mw/Mn)61.02と極めて高い単分散性を示した。膜浸透法により測定した数平均

15

分子量は  $2.0 \times 10^4$  g/mol であり、また赤外吸収スペクトル、および  $^1\text{H-NMR}$  の分析結果は、以下の通りであった。

赤外吸収スペクトル (拡大吸収波数:  $\text{cm}^{-1}$ )  
 (r): 3075, 3050, 3010, 2977, 29  
 23, 2850, 1899, 1639, 1606, 15  
 06, 1448, 1419, 1338, 1365, 12  
 36, 1162, 1099, 1020, 995, 91  
 0, 819, 626, 567

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):

1. 1~1.9 ppm: (ブロード,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ , 3H)
- 1.0~1.2 ppm: (s, t-butyl, 9H)
- 1.9~2.2 ppm: (s,  $-\text{CH}_2-$ , 2H)
- 2.2~2.5 ppm: (s,  $-\text{CH}_2-$ , 2H)
- 4.6~4.9 ppm: (d,  $=\text{CH}_2$ , 2H)
- 5.4~5.7 ppm: (s,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , 1H)
- 6.0~6.8 ppm: (ブロード, phenyl, 4H)

[0050] これらの結果から、得られた重合体がポリ(ブタニルスチレン-*tert*-ブトキシチレン-*b*-ブタニルスチレン)であることが確認された。また、高モナーの重合度は、両末端のブタニルスチレンが、それぞれ *tert*-ブトキシチレンが 250。総計 1250 であった。

[0051] 次に、得られたトリブロック共重合体をアセトンに溶解し、塩酸を用いて室温下 6 時間の加水分解を行うことにより、ブタニルスチレン 50 部/ヒドロキシチレン 25 部/ブタニルスチレン 50 部からなるポリ(ブタニルスチレン-*b*-ヒドロキシチレン-*b*-ブタニルスチレン)を合成した。このトリブロック共重合体の赤外吸収スペクトルおよび  $^1\text{H-NMR}$  の分析結果は、以下の通りであった。

赤外吸収スペクトル (拡大吸収波数:  $\text{cm}^{-1}$ )  
 (r): 3430, 3075, 3048, 3010, 29  
 77, 2923, 2850, 1899, 1639, 16  
 12, 1511, 1448, 1419, 1363, 13  
 34, 1230, 1170, 1116, 1114, 11  
 01, 1020, 995, 910, 823, 628, 5  
 61

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{d} = 8$ ):

1. 0~1.8 ppm: (ブロード,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ , 3H)
- 1.9~2.2 ppm: (s,  $-\text{CH}_2-$ , 2H)
- 2.2~2.5 ppm: (s,  $-\text{CH}_2-$ , 2H)
- 4.6~4.8 ppm: (d,  $=\text{CH}_2$ , 2H)
- 5.3~5.7 ppm: (s,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , 1H)
- 6.0~7.7 ppm: (ブロード, phenyl, 4H)

[0052] なお、このポリ(ブタニルスチレン-*b*-

(9)

特開平 10-245427

16

ヒドロキシチレン-*b*-ブタニルスチレン)におけるブタニルスチレン/ヒドロキシチレン/ブタニルスチレンの組成比と分子量は、高モナーの仕込み量と開始剤の濃度とから任意に選択することができる。

[0053] (実施例 1-2) [エチレンオキサイド] によるポリ(ブタニルスチレン-*b*-ヒドロキシチレン-*b*-ブタニルスチレン)からのブロック-グラフト共重合体の合成]

前記実施例 1-1 で得られたポリ(ブタニルスチレン-*b*-ヒドロキシチレン-*b*-ブタニルスチレン)の 20 0.5 g を、 $10^{-1}$  Torr の高真空下で 883 ml のテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に 25°C で 5.7 ミリモルの *tert*-ブトキシカルウムを加え、この溶液を 1 時間攪拌後、エチレンオキサイド 39.8 g を添加した。これを 70°C に保ち、20 時間攪拌を続けた。その後、ヨウ化メチルを加えて重合を停止させてから、反応液を水中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させて分離し乾燥した。得られた重合体 (サンプル番号 T-1) は、59.1 g (収率 98%) であった。

[0054] この重合体 T-1 の GPC 流出曲線は、単峰性で対称性が良く、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) も 1.04 と極めて狭い単分散性を示したことから、これが単一の重合体であることを確認した。さらに、図 1 に示したように、 $^{13}\text{C-NMR}$  測定の結果、分子量であるヒドロキシチレンへのグラフト化率は、ほぼ 100% であり、ポリエチレンオキサイドの組成は 66%。グラフト部の重合度が 34 (数平均分子量は、15000 g/mol) であることを確認した。

[0055] (実施例 1-3) [ブロック-グラフト共重合体の電子線架橋]

上記ブロック-グラフト共重合体 (サンプル番号 T-1) の 3.0 g をテトラヒドロフラン (THF) に溶解した後、テフロン板状に塗布した。この試料をアルゴン気流下、室温で 24 時間静置して過剰の溶媒を除去した後、さらに 90°C で 24 時間減圧乾燥して膜厚約 300  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。このフィルムに加速電圧 200 kV、線量 10 Mrad の電子線を照射して架橋した後、架橋度を評価するために再度テトラヒドロフランに浸漬した。その結果、フィルムの厚さは 400  $\mu\text{m}$  と約 30% 程度縮小はしたが、形状は浸漬前と殆ど変化がなかった。

[0056] (実施例 2) [異なる組成を有するブロック-グラフト共重合体の合成]

添加するエチレンオキサイドの量を変えた以外は、実施例 1-2 と同様の条件と方法でブロック-グラフト共重合体を合成し、その組成を表 1 に示した。得られたブロック-グラフト共重合体は、いずれも単一で、分子量分布の狭い重合体であった。

[0057]

[表 1]

(10)

特開平 10-245427

17

18

サンプル NO.	エチレン オキサイドの 添加量 (g)	グラフト値			ブロックグラフト共重合体の 数平均分子量 ( $M_n \times 10^{-4}$ )	
		収率 (%)	数平均分子量 ( $M_n$ )	重合度 (n)	グラフト量 (%)	全体
T-2	17.3	46.4	950	14.0	18.3	35.1
T-3	26.8	57.3	1,010	23	25.3	44.1

【0058】(実施例3～13) [エネルギー異なる電子線を照射した時の架橋度評価]

表2図1～2および表2図2で合成したブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1～T-3)を使用し、実施例1～3と同様の方法でフィルム化し、エネルギー

異なる電子線を照射した時の架橋度を評価した。架橋条件と架橋度を評価した結果を表2に示した。

【0059】

【表2】

	ブロックグラフト 共重合体の サンプル No.	電子線照射		THFに対する 溶解性
		ビーム電流 (mA)	照射 時間 (rad)	
実施例3	T-1	1.0	2	かなり溶解
実施例4	T-1	1.0	5	溶解
実施例5	T-1	2.5	25	不溶
実施例6	T-1	2.5	50	不溶
実施例7	T-2	1.0	5	溶解
実施例8	T-2	1.0	10	不溶
実施例9	T-2	12.5	25	不溶
実施例10	T-3	1.0	5	溶解
実施例11	T-3	1.0	10	不溶
実施例12	T-3	12.5	25	不溶
実施例13	T-3	2.5	100	フィルムの劣化

加速電圧はすべて200KVとした。

【0060】これらの結果から、ブロックグラフト共重合体の架橋には、10Mrad. 以上の電子線照射が必要であり、THFに不溶化することが明らかとなった。10Mrad. 以下では、架橋反応が円滑に進行せず、また、100Mrad. 以上の照射では、フィルムの劣化が激しく、膜強度も弱かった。従って、本発明における、電子線照射量の適正値は、10～50Mrad. である。

【0061】(実施例14) [ポリアルケンオキサイドとリチウム系架橋剤からなる非水系電解液を添加した高温電池用自己架橋型高分子固体電解質の製造]

表2図1～2で得られたブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1)5.0gを1.4-ジオキサン100mlに溶解した後、テフロン板状に凍結した。この試料をアルゴン気流下、室温で24時間静置して過剰の溶媒を除去した後、90℃で24時間減圧乾燥して膜

厚さ100μmのフィルムを得た。このフィルムに加速電圧200KVで線量25Mrad. の電子線照射を行い架橋した後、ポリエチレングリコールジメチルエーテル( $M_n=350$ )にLiClO<sub>4</sub>を溶解し、1.0モル/リットルの速度に調整した塩酸液に20時間浸漬した。その結果、フィルムの厚さは、140μmと多少厚くなったが、形状は浸漬前と殆ど変化がなかった。

【0062】このようにして得られた高分子固体電解質薄膜は、ブロックグラフト共重合体の自重に対して150重量%のポリエチレングリコールジメチルエーテルを含有しているにも拘らず、強固で動的粘弾性試験機RSA-11(Rheometric Inc. 社製商品名)による弾性率は、 $1.3 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以上を示した。また、本高分子固体電解質薄膜を50kg/cm<sup>2</sup>の荷重で圧縮しても、内部に添加されたポリエチレングリコールジメチルエーテルは抽出しなかつ

19

(11)

特開平10-245427

20

た。

【0063】示差熱天秤を用いた熱分析では、この薄膜の重量減少は150℃まで皆無であり、非常に高い熱安定性を示すと共に、高温においても揮発成分が発生しないため、極めて安全性の高い高分子固体電解質といえる。また、この膜を直径10mmの円板状に切り出し、両面にリチウム極板を挟んで電極を形成し、周波数5Hz～5MHzの交流インピーダンス測定装置：マルチフреквенシーLCRメーター：モデル4192A（銀河ヒューレットパッカード社製商品名）を用い、複素インピーダンス法によりイオン伝導度を算出した。そ

の結果、80℃で $0.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の値を得た。

【0064】（実施例15～22）【種類異なるポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加した自己架橋型高分子固体電解質の製造】

非水系電解液として表3に示したポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩とに変えた他は、実施例14と同様にして高分子固体電解質を作製し、同様の試験をして評価結果を表3に示した。

【0065】

【表3】

(32)

特開平10-245427

21

22

実施例	ブロック グラフ 試料中の 成分の 組成	電圧の 測定法 (V/cm)	ポリアリレンエーテルとリチウム系有機物の組成と組成率			添加率 (%)	添加率 (%)	添加率 (%)	添加率 (%)	添加率 (%)	添加率 (%)
			ポリアリレンエーテル (組成率)	リチウム系有機物 (組成率)	組成率						
実施例15	T-1	10	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiPF <sub>6</sub>	0.5	1.90	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
実施例16	T-1	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiPF <sub>6</sub>	1.0	1.80	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8
実施例17	T-1	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiPF <sub>6</sub>	1.2	1.00	4.7	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例18	T-2	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiClO <sub>4</sub>	1.0	1.20	2.6	1.1	1.1	1.1	1.1
実施例19	T-2	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiClO <sub>4</sub>	1.0	1.70	2.5	4.3	4.3	4.3	4.3
実施例20	T-3	10	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiAsF <sub>6</sub>	2.0	8.0	3.7	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例21	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiClO <sub>4</sub>	1.0	1.80	1.9	3.8	3.8	3.8	3.8
実施例22	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (90)	LiPF <sub>6</sub>	1.0	1.70	2.1	1.8	1.8	1.8	1.8

注: (モル/リットル)、\*\*\*: (10<sup>-4</sup> g/cm<sup>3</sup>)、\*\*\*\*: (90°C, 10<sup>-4</sup> g/cm<sup>3</sup>)

【0066】この表3から、本発明の自己溶解型高分子固体電解質は、多量の電解質を含有しているにも拘らず、濃度が高く、また高温においても安定で、高イオン伝導性を維持できることがわかった。

【0067】(実施例23~30)【異なる有機溶媒とリチウム系無機塩とからなる非水系電解液を添加した、既述小型電池に最適な自己溶解型高分子固体電解質の製造】

ブロックグラフ共重合体(サンプル番号T-1~T-3)から調整したフィルムに電子線(放射線)を照射して架橋した後、異なる有機溶媒とリチウム系無機塩とからなる非水系電解液を添加することにより、低阻特性に優れた溶解型高分子固体電解質を製造し、同様な評価テストを行ったところ、表4に示した結果が得られた。

【0068】

【表4】

(13)

特開平10-245427

23

24

実施例	ブロックグラフト 試料番号 試料の 種類	電解槽の 面積 ( $\text{cm}^2$ )	非水電解質の種類と濃度			電圧 (V)	電流 (mA)	電解時間 (分)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	イオン伝導率 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
			有機溶媒	電解質	濃度 ( $\text{mol/L}$ )					
実施例23	T-1	10	エチレンカーボネート デトラヒドロフラン	(50) (50)	$\text{LiClO}_4$	1.0	1.0	4.5	2.4	1.1
実施例24	T-1	25	エチレンカーボネート ジメチルホルムアミド	(70) (30)	$\text{LiPF}_6$	1.2	1.0	4.5	1.0	0.9
実施例25	T-2	10	γ-ブチロラクトン 1, 2-ジメチルエタン	(20) (80)	$\text{LiAsF}_6$	1.5	2.0	3.3	1.9	1.9
実施例26	T-2	10	プロピレンカーボネート ジメチルエタン	(60) (40)	$\text{LiPF}_6$	2.0	1.0	0.9	1.0	0.1
実施例27	T-2	25	2-メチル-γ-ブチロラクトン 2-メチル-2-プロパノール	(80) (40)	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	0.5	1.0	3.1	2.8	1.4
実施例28	T-3	10	エチレンカーボネート 1, 2-ジメチルエタン	(60) (40)	$\text{LiClO}_4$	1.0	1.0	2.0	1.9	0.9
実施例29	T-3	25	エチレンカーボネート アセニトリル	(80) (20)	$\text{LiN}(\text{CF}_3)_2$	1.0	1.0	8.9	1.1	0.1
実施例30	T-3	25	プロピレンカーボネート ジメチルエタン	(70) (30)	$\text{LiPF}_6$	1.0	1.0	7.8	1.5	0.4

\*: ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ), \*\*: ( $10^{-4} \text{ dyne/cm}^2$ ), \*\*\*: ( $10^{-4} \text{ S/cm}$ )

【0069】この結果より、本発明による環状高分子  
固体電解質は、近處において優れたイオン伝導性を発  
現し、また、膜強度の高い固体電解質であることがわか  
った。

【0070】(比較例1) 米国特許第5, 296, 31  
8号に記載の高分子固体電解質の形成方法に従い、膜厚  
100  $\mu\text{m}$ のフィルム状固体電解質を製した。ポリマ  
ーはKynar FLEX 2801 (Atochem社製  
商品名) 1.5 gと1モルリットルのLiPF<sub>6</sub>を溶  
解したプロピレンカーボネート1.5 gと9 gのテトラ  
ヒドロフランに溶解、混合した後、テフロン製シャーレ

上にキャストし、真空下で10時間放置することにより  
膜厚100  $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムをガラ  
ス板上に半日程度放置したところ、フィルムの内から電解  
液のプロピレンカーボネートが流出した。

【0071】(比較例2) 特公5-74195号公報  
記載のポリマー、すなわち、本発明の実施例1で採用し  
た炭素前体のブロックグラフト共重合体から膜厚100  
 $\mu\text{m}$ のフィルム状固体電解質を製した。このフィルム  
を実施例20に示すポリアルキレンオキサイドとし、承  
無離塩とからなる電解液に浸漬したところ、約2分間で  
溶解した。また、同じフィルムを実施例25に示す組成

(14)

特開平10-245427

25

の非水系電解液に浸漬したところ、約30秒間で溶解してしまった。

【0072】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特性請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0073】例えば、上記説明では、本発明の自己架橋型高分子固体電解質を二次電池素子として説明したが、本発明は、一次電池素子、コンデンサー、エレクトロロミックスディスプレイまたはセンサー等の各種固体電気化学素子に用いても有効であることは言うまでもない。

【0074】

【発明の効果】本発明の自己架橋型高分子固体電解質は、その構成要素であるブロックグラフト共重合体が、1)明確なマイクロ相分離構造を示す、2)機械的強度の高い幹分子が疑似架橋構造を形成し、構造保持の役目を果たすと共に材料強度を高める、さらに電導架橋を行うことにより、相構造の固定化が可能であるため、いかなる種類の電解液をも添加することができる、3)グラフト成分が比較的低分子でも連続相を形成し、金属イオンの通路を確保する、4)グラフト成分が相溶性溶剤\*

26

\*としての機能を有するため、あらゆる種類の大量の電解液をフィルム内に安定に保持できる、5)分子内に架橋サイトを有しているため、架橋剤やラジカル重合開始剤等を添加しなくとも架橋できる、という特性を持っている。

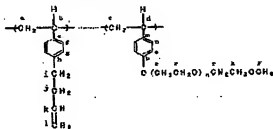
【0075】従って、本発明の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に水リアルキレンオキサイドとリチウム系電解液から成る非水系電解液を添加した自己架橋型高分子固体電解質を電力平坦用や電気自動車等の高温で作動するリチウムイオン二次電池に適用すると、電池の小型化、薄型化に非常に有効であると共に、極めて安全性の高い電池を作製することができる。また、低沸点有機溶剤とリチウム系有機電解液とから成る非水系電解液を本発明の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に添加したフィルム状自己架橋型高分子固体電解質は、低湿特性に優れ、漏液がなく、機械的強度に優れているため、民生用小型電池に適合している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1-2で得られたブロックグラフト共重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す図面である。

【図1】

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>6</sub>)



(ppm)

a: 42.7	j: 26.8	r: 90.4
b: 40.0	k: 129.1	s: 72.8
c: 146.2	l: 114.8	t: 50.9
d: 127.1	m: 187.4	
e: 183.9	n: 127.9	
f: 140.8	o: 114.8	
g: 36.3	p: 187.7	

(15)

特開平10-245427

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

B

(72)発明者 五十野 晋信

長岡市学校町2-14-21-410

(72)発明者 高野 敬志

長岡市左近町133-5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**